Über die Art der Umwandlung des Ätzkalkes im Boden und ihre Ursachen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen Mathem.-naturw. Fakultät der Georg-August-Universität zu Göttingen.

Vorgelegt von

Fritz Scheffer
aus Haldorf bei Kassel.

Druck von Hermann Beyer & Söhne (Beyer & Mann) in Langensalza
1925.

Tag der mündlichen Prüfung: 12. November 1924.

Referent: Herr Professor Dr. E. Blanck.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde von mir im agrikulturchemischen und bodenkundlichen Institut der Georg-August-Universität zu Göttingen auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. E. Blanck ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer für die wissenschaftlichen Anregungen, die ich von ihm empfangen habe, sowie für die weitgehende Unterstützung, die er mir bei meiner Arbeit zuteilwerden ließ, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548122_0214

Wenn man im allgemeinen den Kalk auch nicht zu den Pflanzennährstoffen zählt, so bildet er doch in sehr vielen Fällen den Faktor, durch den erst eine erhöhte Ausnutzung aller Nährstoffe und damit erst eine Ertragssteigerung der Ernte möglich ist. Vor allem beruht seine Wirkung auf der physikalischen und chemischen Bodenverbesserung, wie z. B. Erhöhung der Durchlässigkeit, Krümelstruktur und Bindung der schädlichen Säuren. In dieser Richtung wirkt von unseren sämtlichen Kalkdüngern der Ätzkalk am günstigsten, und es gilt dies besonders für schwere Böden. Diese schnelle Wirkung beruht in der Hauptsache auf seiner großen chemischen Reaktionsfähigkeit. Die bekanntesten Arbeiten auf diesem Gebiete sind die von E. Blanck[1]), O. Engels[2]), G. Hager[3]) und W. Thaer[4]). In all diesen Arbeiten wird die überragende Wirkung des CaO gegenüber den anderen Kalkdüngern hervorgehoben. Anders verhält es sich mit der Frage: was geschieht mit dem Ätzkalk im Boden? Welche chemischen Verbindungen geht er im Boden ein und geht er sie schnell oder erst nach und nach ein? Viele Forscher, auch Ehrenberg in seinen Bodenkolloiden, vertraten und vertreten auch heute noch den Standpunkt, daß der dem Boden einverleibte Ätz-

[1]) E. Blanck, Landw. Jahrb. 38, 1909, S. 715.
[2]) Engels, Land. Versuchs-Station 83, 1914, S. 409.
[3]) Hager, Zeitschr. f. Pflanzenernährung und Düngung. Bd. II, S. 292.
[4]) W. Thaer, Der Einfluß von Kalk und Humus usw. Gekrönte Preisschrift. Göttingen 1910.

kalk in verhältnismäßig kurzer Zeit in das Karbonat überführt wird, und zwar quantitativ. Doch finden sich in der Literatur verschiedene Untersuchungen, die zu einem vollkommen anderen Ergebnis geführt haben. Als älteste Arbeit ist hier die von E. HEIDEN[1]) zu nennen. Wenn seine Beweisführung auch nicht stichhaltig ist, so wollen wir doch kurz das Ergebnis derselben hier anführen: Er fand bei größeren Parzellenversuchen, daß der gegebene Ätzkalk zum größeren Teile, selbst noch nach sechs Monaten, in anderer Form als Kalkkarbonat im Boden vorhanden ist. Nur dürfte er im Irrtum sein, wenn er behauptet, daß der nicht als Karbonat gebundene Teil des CaO nach dieser Zeit noch als Ätzkalk im Boden anzutreffen sei. Als nächste Arbeit, die sich bestimmter mit dieser Frage beschäftigte und deren Ergebnisse auf genauesten Bestimmungen der Kohlensäure in Reihenversuchen beruhen, ist diejenige von E. BLANCK[2]) zu nennen. Dieser verwendete bei seinen Versuchen einen lehmigen Sandboden, und als CaO-Gabe wurde auf 1 kg Boden 20 g CaO gegeben. Bei diesen Versuchen wurden CO_2-Bestimmungen ausgeführt, und die gefundenen Werte nach Abzug der vorhandenen CO_2-Menge zu Anfang des Versuches in umgewandeltes CaO umgerechnet. Es sei hier kurz darauf hingewiesen, daß diese Berechnung nicht immer die absolut richtigen Umsetzungswerte liefert. Denn bildet sich z. B. ein Bikarbonat, so wird man schon die doppelte CO_2-Menge finden und damit auf die doppelte umgewandelte CaO-Menge schließen müssen. Leider ist aber dieses Verfahren die einzige sichere Methode, um die Umsetzung des CaO im Boden verfolgen zu können. Die von E. BLANCK auf diese Weise gewonnenen Ergebnisse zeigt folgende Tabelle:

	In Proz. der theoretisch höchstmöglichen Aufnahme von 1,571 g CO_2
zu Anfang	3.50
nach 10 Tagen	24,82
„ 18 „	28.64
„ 28 „	37,30
„ 52 „	53,47
„ 84 „	70,53

[1]) E. HEIDEN, Denkschrift z. Feier des 25jährigen Bestehens der Landw. Versuchs-Station Pommeritz, 1885.

[2]) a. a. O. S. 715.

Aus diesen Zahlen ist zu folgern, daß der Ätzkalk sich sehr langsam in das Karbonat verwandelt. Denn nach 84 Tagen sind nur 70,53% zu Karbonat geworden. Einen anderen Schluß, daß der Ätzkalk wohl keine weitere Umwandlung in dieser Richtung erfahren haben würde, darf man nicht ziehen, da ja einzuwenden wäre, die Versuche wären zu früh abgebrochen. Solche Versuche mit längerer Dauer und gleichzeitig mit mehreren Böden sind von G. Hager[1]) ausgeführt worden. Die von ihm benutzten Böden, die nur von den gröberen Steinchen größer als 5 mm befreit waren, waren alle kalkarm; auch reagierten ihre Wasserlösungen gegen Lackmuspapier sauer. „Der auf diese Weise nicht unnötig fein zerriebene Boden war außerordentlich durchlässig für Wasser wie auch für Luft; es ist dies für die Entwicklung von Bakterien als die Erzeuger von Kohlensäure durchaus notwendig." An Feuchtigkeit gab Hager zu Anfang seiner Versuche 40% der Wasserkapazität. Das verdunstete Wasser wurde erst dann ersetzt, wenn die Oberfläche abgetrocknet war, um in der Zwischenzeit eine stärkere Durchlüftung zu ermöglichen. Wahrscheinlich wurde aus dem Grunde so verfahren, um P. Ehrenbergs Einwand, daß bei den Versuchen E. Blancks durch zu hohe Wassergaben die Durchlüftung schlechter und die Umwandlung dadurch verzögert würde, gerecht zu werden. Nach jedem Abtrocknen wurde 2—3 cm tief „gepflügt", also teilweise umgebrochen. Hierdurch wird, wie E. Blanck gezeigt hat, eine schnellere Umsetzung des Ätzkalkes in das Karbonat herbeigeführt. Die Temperatur, bei der Hager seine Versuche ausführte, schwankte zwischen 18 und 25° C. Nach Beendigung der Versuche wurden die Gefäße entleert, der Inhalt an der Luft ausgebreitet und getrocknet und dann durch ein Zweimillimetersieb geschlagen. Meines Erachtens ist diese Arbeitsmethode nicht ganz einwandfrei, da durch ein solches Trocknen und Sieben die Bodenteilchen mit der Kohlensäure der Luft in nähere Berührung gebracht werden und eine stärkere Karbonatbildung erfolgen muß. In diesen Bodenproben wurde dann unter Berücksichtigung der Steinchen über 2 mm der CO_2-Gehalt bestimmt. Sechs Versuchsreihen waren angesetzt, die erste Reihe erhielt keinen Kalk, die zweite 0,1% CaO, die dritte 0,2, die vierte 0,4% CaO, während die 5. und 6. Reihe

[1]) G. Hager, Journ. f. Landw. 1917, S. 245.

mit 0,4% bezw. 0,2% CaO in Form von $CaCO_3$ gedüngt wurden. Jede Reihe bestand aus acht Gefäßen, die zu je 2 nach einem Monat, nach drei Monaten, nach sechs Monaten und nach neun Monaten untersucht wurden. Außerdem wurde noch ein Versuch angesetzt mit 0,5% CaO und 1% CaO, der nur einmal, und zwar nach 3 Monaten, untersucht wurde. Die hierbei gefundenen Werte bringt uns folgende Tabelle zur Wiedergabe:

		0,1% CaO %	0,2% CaO %	0,4% CaO %	0,4% CaO als kohlens. Kalk	0,2% CaO als kohlens. Kalk
nach 1 Monat	Kalk an CO_2 gebunden . .	18,70	24,75	51,13	68,75	60,50
	Kalk in anderer Form gebunden	81,30	75,25	48,87	31,25	39,50
nach 3 Monate	Kalk an CO_2 gebunden . .	11,50	22,75	46,63	75,13	54,25
	Kalk in anderer Form gebunden	88,50	77,25	53,37	24,87	45,75
nach 6 Monate	Kalk an CO_2 gebunden . .	4,45	35,25	48,89	65,63	44,25
	Kalk in anderer Form gebunden	95,55	64,75	51,11	34,37	55,75
nach 9 Monate	Kalk an CO_2 gebunden . .	12,05	28,25	48,74	65,74	41,75
	Kalk in anderer Form gebunden	87,95	71,75	51,26	34,26	58,25

„In ihrer Gesamtheit zeigen die Ergebnisse, daß eine so gut wie vollständige Umwandlung des Ätzkalkes im Boden in $CaCO_3$ durchaus nicht stattfindet, sondern daß ein großer Teil, ja bei normalen Düngermengen der größte Teil des Kalkes in anderer Form im Boden gebunden wird." Bei einer Kalkdüngung von 0,1% ist nur 10% CaO durch Kohlensäure gebunden worden. Die andern 90% müssen durch Bodenbestandteile absorbiert sein. „Es kommen hierfür natürlich überhaupt nur die Feinerdebestandteile in Frage." Durch die nach drei Monaten abgebrochene Versuchsreihe mit CaO-Gaben von 0,1, 0,2, 0,4, 0,5 und 1% findet HAGER die dahingehende Gesetzmäßigkeit, daß mit steigenden Gaben der an CO_2 gebundene Anteil ständig zunimmt:

	0,1% CaO	0,2% CaO	0,4% CaO	0,5% CaO	1,0% CaO
Kalk an CO_2 gebunden .	9,14	21,5	24,0	45,25	48,0
in Proz. des Gesamtkalkes	11,5	22,75	46,63	59,55	73,01

Er gibt hierzu folgende Erklärung: „Wird Ätzkalk in den Boden gebracht, werden die vorhandenen Kohlesäuremengen sowie

die adsorptionsfähigen Bodenbestandteile ihn zu binden streben. Die zur Bindung des Kalkes notwendige CO_2 ist nun nicht in sehr erheblicher Menge gegenüber den großen Massen adsorbierender Bodenbestandteile vorhanden; infolgedessen die letzteren den Kalk an sich reißen und zwar so fest, daß eine spätere Einwirkung von Kohlensäure ihn nicht mehr in das Karbonat umzuwandeln imstande ist."

„Sind die dem Boden einverleibten Kalkmengen jedoch verhältnismäßig groß, vermag der Boden diese Base nicht vollständig bzw. nur so schwach zu binden, daß die infolge Bakterientätigkeit sich ja andauernd bildende Kohlensäure den nur locker gebundenen Kalkanteil in das Karbonat verwandelt. Es wird sich also im Boden ein Gleichgewichtszustand einstellen, durch den die Bildungsfähigkeit der Kohlensäure den Adsorptionskräften der Bodenbestandteile die Wage hält. Da für Adsorptionsvorgänge der Satz gilt, daß die zuletzt adsorbierten Bestandteile am lockersten gebunden sind, wird die einwirkende Kohlensäure den Kalk in um so größeren Mengen an sich reißen, je größer die Kalkgabe war." Danach müßte bei steigenden Kalkmengen auch die absolute Menge des von den Bodenbestandteilen adsorbierten Ätzkalks steigen. Diese absolute Menge gebundenen Ätzkalks beträgt bei dem angegebenen Versuch: bei

0,1 % CaO	0,2 %	0,4 %	0,5 %	1,0 %
88,5 mg	154,5	213,5	202,25	269,9

Trotz der erhöhten CaO-Menge ist also in einem Falle (0,5 %) keine vermehrte Adsorption eingetreten, ja im Gegenteil eine kleine Abnahme ist hier sogar zu verzeichnen. Ähnliches läßt sich an einem anderen Versuche Hagers gleichfalls feststellen, so wurden z. B. in einem Sickerversuche die Bodenproben nach Beendigung des Versuches auf CO_2 untersucht, und es erwiesen sich als von Bodenbestandteilen adsorbiert:

bei einer Düngung von	0,33 % CaO	0,66 % CaO	1,0 % CaO
	270 mg	449,1 mg	420,6 mg

Dasselbe zeigen uns Versuche von W. Lohmann[1]), aus einer Arbeit, auf die noch weiter unten eingegangen werden soll. Lehmboden wurde einmal mit 0,5 % CaO gedüngt, das andere

[1]) W. Lohmann, Diss. Göttingen 1923.

Mal mit 1,0 %. Nach 18 Tagen waren in beiden Fällen bei einer Kalkgabe 0,5 % und 1,0 % 108 mg bezw. 128 mg CaO nicht in Karbonat umgewandelt gefunden. Berücksichtigt man bei allen Versuchen die wahrscheinlichen Schwankungen, so kommt man zu dem Ergebnis, daß die Böden zunächst so viel adsorbieren, bis sie gesättigt sind. Wird dann noch mehr Ätzkalk zugegeben, so wird aller übrige Ätzkalk in Karbonat überführt werden. Ein in dieser Richtung laufender Versuch soll unten besprochen werden.

Ferner fand HAGER, daß der ungesättigte Versuchsboden kohlensauren Kalk adsorbierte, CO_2 mußte dadurch frei geworden sein. Doch verläuft diese Adsorption sehr langsam. Nach 9 Monaten waren 58,25 % $CaCO_3$ zersetzt. Wenn aber $CaCO_3$ adsorbiert werden soll, so kann das nur aus Lösungen heraus geschehen. Daher muß $CaCO_3$ in eine lösliche Form verwandelt werden, und zwar in $Ca(HCO_3)_2$. Solche gelösten Salze, die aus starken Basen und schwachen Säuren zusammengesetzt sind, können durch Absorption leicht gespalten werden. So z. B. hat H. KAPPEN[1]) mit Kalkstickstoff Absorptionsversuche ausgeführt und gefunden, daß die Absorptionskraft des Bodens eine Zersetzung des sich gebildeten einbasischen Kalziumcyanamids $Ca(CNNH)_2$ in absorptionsfähigen Kalk und wenig absorptionsfähiges Cyanamid bewirkt. Allerdings schreibt KAPPEN die Zersetzung dieses Kalksalzes zum großen Teile der Einwirkung der Kohlensäure zu.

Im anderen Teile seiner Arbeit behandelt HAGER die Frage: In welcher Form ist der nicht zu Karbonat umgewandelte Ätzkalk im Boden vorhanden? Er kommt zu folgendem Ergebnis: Freies Kalziumhydrat ist selbst bei stärkerer Kalkdüngung schon in kürzerer Zeit nicht mehr vorhanden. Nur ein Teil des Ätzkalks wird zu Karbonat, während der größte Teil von den Feinerdebestandteilen adsorbiert wird. Zu solchen Adsorptionssubstanzen rechnet HAGER die wasserhaltigen Doppelsilikate wie Silikataluminate, Tonerde, Doppelsilikate, zeolithische Verbindungen, wie auch Kieselsäuregel, Eisen- und Aluminiumhydrat. Da er mit sauren Böden arbeitete, und teilweise mit solchen Böden, die freie Humussäure enthielten, muß selbstverständlich angenommen werden, daß sich auch Verbindungen des Kalziums mit den

[1]) Landw. Versuchs-Stationen, Bd. 68, 1908, S. 307.

Bodensäuren, so z. B. Kalziumhumat, bildeten. So hat diese Arbeit manche Klärung hinsichtlich der Kalkumsetzung im Boden gebracht. Es war nur noch die Frage zu beantworten, wird der Ätzkalk in neutral reagierenden Böden in das Karbonat quantitativ umgewandelt, und welches sind hier die adsorbierenden Bodenbestandteile, die eine quantitative Umsetzung des CaO nicht zulassen?

Doch bevor ich mich zu den eigenen Versuchen wende, möchte ich kurz auf eine neuere Arbeit von W. Lohmann [1]) „Über die Umwandlung des Ätzkalks in kohlensauren Kalk" eingehen. Als Versuchsboden benutzte der Verfasser zwei vollkommen neutral reagierende Böden, einmal einen leichten Lehmboden mit 14,37 % feinsten Teilchen und einen Sandboden mit 1,1 % feinsten Teilchen nach Atterberg. Leider hat sich bei Berechnung des umfangreichen Zahlenmaterials ein Rechenfehler, der nicht ohne Einfluß auf das Endergebnis geblieben ist, eingeschlichen. Lohmann hat bei all seinen Bestimmungen den Anfangsgehalt an Kohlensäure nicht berücksichtigt, den er stets in Abzug hätte bringen müssen. Korrigiert man auf diese Weise, wie es im folgenden geschehen ist, die gefundenen Werte, so ergibt sich ein etwas anderes Bild, und der Schluß der quantitativen CaO-Umsetzung in Karbonat verliert seine allgemeine Gültigkeit. Immerhin wäre allerdings noch einzuwenden, daß die Versuche zu früh abgebrochen worden sind. Die bei diesen Versuchen benutzten Böden enthielten im Durchschnitt 0,094 % CO_2 (für Lehmböden) und 0,083 % (für Sandböden). Diese Werte sind von den gefundenen zu subtrahieren. Ich will mich hier darauf beschränken, die Tabellen der so umgerechneten Werte der theoretisch höchstmöglichen CO_2-Aufnahme in Prozenten wiederzugeben.

Der Versuch I sollte zeigen, daß die Umsetzung von der Feuchtigkeit abhängig ist. Drei Bodenproben wurden mit derselben Menge CaO versetzt. Nur die Feuchtigkeit war in allen drei Proben eine andere, und zwar betrug sie bei I 5 %, bei II 10 %, III 15 % H_2O.

[1]) Diss, Göttingen 1923, vgl. auch E. Blanck und W. Lohmann, Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung, Bd. III, S. 21.

Folgende Werte wurden gefunden:

		aufgenommene CO_2	in % der theoretisch höchstmögl. CO_2-Menge
Nach 2 Tagen	I	5% H_2O 0,0176 g	1,12%
	II	10% H_2O 0,0530 „	3,38%
	III	15% H_2O 0,0745 „	4,75%

Versuch II und III sind Reihenversuche und sollten dasselbe wie Versuch I zeigen. Bei II betrug die Feuchtigkeit 4,8%, bei III 12,8% im Durchschnitt.

In Prozent der höchstmöglichen CO_2-Aufnahme:

	II	III
	%	%
Nach 2 Tagen	5,4	18,6
„ 4 „	12,3	32,5
„ 6 „	18,2	41.8
„ 10 „	35,3	67,6
„ 14 „	63,3	77,9
„ 18 „	74,5	—

Die Umwandlung in II geht bedeutend langsamer vor sich als in III; doch fehlen, um quantitativ zu verlaufen, in II nach 18 Tagen noch 25,5%, in III nach 14 Tagen noch 22,1%.

Versuch IV und V unterscheiden sich von den vorhergehenden nur dadurch, daß die Bodenproben nach größeren Zwischenräumen untersucht wurden.

	IV	V
	%	%
Nach 9 Tagen	15,3	48,5
„ 18 „	28,1	77,2
„ 27 „	31,4	—
„ 36 „	41,0	—
„ 45 „	53,1	—
„ 54 „	64,2	—
„ 63 „	70,5	—
„ 72 „	75,5	—

Bei den bisherigen Versuchen war der Boden stets umgebrochen worden. In den Versuchen VI und VII wurde dieses dadurch vermieden, daß für jeden Versuch 6mal 3 Töpfe angesetzt wurden und jedesmal 3 Gefäße nur einmal auf Kohlensäure untersucht wurden. Die Feuchtigkeit bei VI betrug 3,5%, bei VII 12,6%.

	VI	VII
	%	%
Nach 4 Tagen	0,0	18,6
„ 16 „	9,4	56,3
„ 27 „	17,0	80,3
„ 40 „	25,6	—
„ 52 „	30,7	—
„ 64 „	34,6	—

Diese Versuche I bis VII waren mit Lehmboden ausgeführt worden. Ziemlich unter denselben Bedingungen wurden anschließend Versuche mit Sandboden ausgeführt.

	VIII (analog II u. III)	IX
	%	%
Nach 2 Tagen	26,3	23,9
„ 4 „	35,6	35,8
„ 6 „	40,4	42,0
„ 10 „	68,8	70,3
„ 14 „	80,4	69,9

	X (analog II u. III)	XI
	%	%
Nach 9 Tagen	22,6	36,5
„ 18 „	49,5	81,1
„ 27 „	80,8	—

Zu den Versuchen II und XI wurde eine CaO-Gabe von 0,5 % gegeben. In den Versuchen XII und XIII wurde sie verdoppelt. Die Feuchtigkeit betrug im Durchschnitt bei XII 7,1 %, bei XIII 7,2 %. In beiden Fällen wurde Lehmboden verwendet.

	XII	II	III
	%	%	%
Nach 2 Tagen	8,2	5,4	18,6
„ 4 „	17,8	12,3	32,5
„ 6 „	26,0	18,3	41,8
„ 10 „	61,0	35,3	67,6
„ 14 „	68,6	63,3	77,9
„ 18 „	87,4	74,5	—

Berechnet man die absolute Menge des nicht in $CaCO_3$ umgewandelten Teiles, so erhält man für die drei Fälle die Werte: XII 126 mg, II 127,5 mg und bei III 110,5 mg. Die Mengen, die nicht umgesetzt sind, sind also ziemlich gleich. Beim Versuch III wurde nicht umgebrochen, wie es bei XII geschehen war.

	XIII	VI	VII
	%	%	%
Nach 4 Tagen	8,7	0,0	18,6
„ 16 „	14,3	8,4	56,3
„ 28 „	31,3	17,0	80,3
„ 40 „	57,3	25,6	—
„ 52 „	80,7	30,7	—
„ 64 „	88,0	34,6	—

Versuch XIV sollte den Einwand P. EHRENBERGS widerlegen, daß das bei den Versuchen E. BLANCKS benutzte Kupferdrahtnetz oligodynamisch gewirkt hätte.

	XIV mit Cu	III ohne Cu
Der Versuch wurde mit Lehmboden ausgeführt.		
Nach 2 Tagen	17,5	18,6
„ 4 „	29,2	32,5
„ 6 „	44,7	41,8
„ 10 „	69,0	67,6
„ 14 „	78,4	77,9

Übersieht man die auf diese Weise richtig gestellten Werte, so erkennt man, daß eine quantitative Umsetzung des CaO im Boden nirgends stattgefunden hat. Wie aber schon angedeutet wurde, sind die Versuche nicht genügend lange Zeit hindurch verfolgt worden, so daß vielleicht dennoch eine weitere Zunahme an CO_2 hätte erfolgen können. Denn in sehr vielen Fällen gehen LOHMANNS Prozentzahlen über 100 hinaus, was doch darauf hindeutet, daß noch ein weiterer Umsatz stattgefunden haben dürfte. Allerdings scheint z. B. die Karbonatbildung in Versuch IX im Sandboden schon nach 10 Tagen zum Stillstand gekommen zu sein.

Wenn nach LOHMANNS Versuchen somit auch nicht zu behaupten ist, daß die Umwandlung bei längerer Versuchsdauer nicht doch noch hätte quantitativ erfolgen können, so kann doch später gezeigt werden, daß der Ätzkalk selbst im reinen und neutralen Sandboden nicht quantitativ umgewandelt wird.

Für die eigenen Versuche über die Umsetzung des CaO in $CaCO_3$ wurden ein sehr schwerer Tonboden und ein Lehmboden verwendet. Beide Böden waren ziemlich kalkarm; charakterisiert werden sie am besten durch folgende Analysen:

1. Die mechanische Analyse. Sie wurde nach ATTERBERG mit 25 g lufttrocknem Boden ausgeführt. Wie aus der folgenden

Tabelle zu ersehen ist, haben wir es im ersteren Falle mit einem sehr schweren Tonboden zu tun.

In 100 g absolut trocknem Boden sind enthalten:

	unter 0,002 Rohton	0,002 bis 0,006 feiner Schluff	0,006 bis 0,02 grober Schluff	0,02 bis 0,06 Mehlsand	0,06 bis 0,2 Feinsand	0,2 bis 2 mm Sand	Summe
Tonboden	33,00	10,04	18,12	26,20	5,72	7,21	100,29
	32,60	10,04	17,94	26,20	5,72	7,21	99,71
Mittelwert	32,80	10,04	18,03	26,20	5,72	7,21	100,—
Lehmboden	13,13	7,75	12,08	54,40	11,25	1,25	99,86
	13,13	7,92	12,08	54,40	11,25	1,25	100,03
Mittelwert	13,13	7,84	12,08	54,40	11,25	1,25	99,95

2. Die chemische Analyse. Je 10 g lufttrockner Boden wurden mit der 5fachen Menge 10-prozent. Salzsäure 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der Rückstand wurde mit Natronlauge behandelt, um auch die laugenlösliche Kieselsäure zu bestimmen. Außerdem wurde auch die laugenlösliche Kieselsäure in der Weise ermittelt, daß der Boden zuvor nicht mit HCl behandelt wurde.

Der N-Gehalt wurde nach Kjeldahl ermittelt, der CO_2-Gehalt wie auch stets bei den späteren Versuchen, nach Fresenius-Classen[1]) untersucht. In 100 g absolut trocknem Boden sind enthalten:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	N	CO_2
Tonboden . .	0,32	2,50	4,34	0,14	0,40	0,28	0,65	0,56	0,092	0,102
	0,28	2,47	4,48	0,11	0,40	0,33	0,70	0,59	0,092	0,098
Mittelwert . .	0,30	2,49	4,41	0,13	0,40	0,31	0,68	0,58	0,092	0,100
Lehmboden . .	0,27	1,86	1,80	0,04	0,28	0,12	0,18	0,17	0,072	0,080
	0,24	1,87	1,81	0,04	0,28	0,12	0,21	0,20	0,072	0,080
Mittelwert . .	0,26	1,87	1,81	0,04	0,28	0,12	0,20	0,19	0,072	0,080

Laugenlösliche SiO_2 im Rückstand nach HCl-Behandlung:
Tonboden 4,04% Lehmboden 2,30%,

Laugenlösliche Kieselsäure ohne vorherige Behandlung mit HCl:
Tonboden 0,58% Lehmboden 0,40%.

[1]) Treadwell, Die analytische Chemie Bd. II, 11. Aufl., 1923.

Weiter wurden beide Böden auf ihre Azidität geprüft. Nach KAPPEN [1]) unterscheidet man bekanntlich folgende Aziditätsformen:

1. Die aktive Azidität. Sie beruht auf dem Vorhandensein von wasserlöslichen sauren Salzen und freien Säuren. Doch ist diese Aziditätsform auf landwirtschaftlich genutzten Böden nie beobachtet worden.

2. Die Neutralsalzzersetzung. Diese Aziditätsform ist nur auf Humusböden zu finden. Nur die freie Humussäure besitzt die Befähigung, echte Neutralsalze wie z. B. KCl zu zersetzen.

3. Die Austauschazidität. Behandelt man Böden mit Neutralsalzen wie KCl, so reagieren sie stark sauer. Diese saure Reaktion beruht auf der Bildung von Aluminiumsalzen in der Bodenlösung. Diese Böden sind arm an basischen Bestandteilen, und in den meisten Fällen führt diese Aziditätsform zu Schädigungen des Pflanzenwuchses. Um sie quantitativ zu bestimmen, schüttelt man je 100 g lufttrocknen Boden mit 200 ccm molarer KCl-Lösung. Im Filtrat wird die Säure gegen $\frac{n}{10}$ NaOH titriert.

4. Für die Pflanzen fast stets unschädlich ist die vierte Form, die hydrolytische Azidität. Sie beruht auf reiner Adsorption. Aus Salzen, die aus einer starken Base und einer schwachen Säure bestehen, kann das Kation adsorbiert werden. Schüttelt man solche Böden mit Natriumazetat oder Kalziumazetat, so wird Natrium oder Kalzium adsorbiert und Essigsäure in Freiheit gesetzt, die nun durch $\frac{n}{10}$ NaOH bestimmt werden kann.

In den drei ersten Fällen reagierten die benutzten Böden vollkommen neutral; nur im vierten Falle zeigten sie eine deutliche Azidität. Zur Neutralisation der freigemachten Essigsäure wurden, nachdem je 100 g Boden mit molarer Azetatlösung geschüttelt worden waren, bei dem Tonboden 13,7 $\frac{n}{10}$ NaOH, bei dem Tonboden 9,9 $\frac{n}{10}$ NaOH verbraucht.

Wie schon E. BLANCK [2]) gezeigt hatte, nahm bei Durchlässigkeitsversuchen die durchgesickerte Wassermenge zu, wenn der Boden mit CaO gedüngt wurde. Dasselbe konnte auch bei eigenen Versuchen festgestellt werden.

---

[1]) KAPPEN, Pflanzenernährung und Düngung 1924, S. 209.

[2]) a. a. O., S. 715.

	Tonboden. (Diese Zahlen sind Mittelzahlen aus drei parallel verlaufenden Versuchen in ccm:)		Lehmboden.	
	mit 0,5 % CaO	ohne CaO	mit 0,5 % CaO	ohne CaO
1. Woche . . .	250	138	367	160
2. „ . . .	188	180	248	122
3. „ . . .	150	134	191	101
4. „ . . .	109	123	156	70
5. „ . . .	99	99	148	80
Zusammen . .	796	674	1110	533 ccm

Angewandt wurden bei diesen Versuchen 350 g trockner Boden. Im Drainwasser wurde CaO bestimmt. Es wurden gefunden im Drainwasser des Tonbodens 0,039 bezw. 0,036 g, im Drainwasser des Lehmbodens 0,147 bezw. 0,035 g.

Außerdem wurden beide Böden mit 100 ccm molarer KCl-Lösung geschüttelt und in dem Filtrat die absorbierte Menge K_2O durch Differenzbestimmung ermittelt. Es zeigte sich, daß der Tonboden bedeutend größere Mengen K_2O absorbierte als der Lehmboden, und zwar absorbierte der Tonboden 1,306 g K_2O, während der Lehmboden nur 0,699 g K_2O festhielt. Wir sehen hieraus, daß die Absorptionskraft des Tonbodens größer ist als die des Lehmbodens.

Ferner wurde im Tonboden die Bakterientätigkeit untersucht. Dies geschah aus dem Grunde, weil der Tonboden, wie die Schlämmanalyse ergab, zu $^1/_3$ aus feinsten Teilchen kleiner als 0,002 mm besteht, und in diesen Teilchen eine freie Bewegung der Bakterien nicht mehr möglich ist. Da nun die für die Bildung von $CaCO_3$ notwendige CO_2 zum großen Teile von Bakterien geliefert wird, war es notwendig, einen in dieser Richtung laufenden Versuch auszuführen. Doch zeigte es sich, daß trotz alledem die Bakterientätigkeit eine recht gute war. Nach 26 Tagen waren über 60 % des gereichten Pepton-N in Ammoniak überführt.

Nach Erledigung dieser Versuche wurden die Hauptversuche begonnen. Sie wurden allgemein mit einer CaO-Gabe von 5 g auf 1 kg Boden ausgeführt, nachdem der Boden vorher durch ein Zweimillimetersieb von allen größeren Bestandteilen befreit war. Der gekalkte Boden wurde in einem Kellerraume des Instituts in tubulierten Glasglocken aufbewahrt, der Tubus war durch einen Porzellandeckel derart geschlossen, daß eine gute

Durchlüftung ermöglicht wurde, ohne daß Bodenverluste eintreten konnten. Erst nachdem der Boden mit 0,5 % CaO gedüngt war, konnte die notwendige Wassermenge nach und nach gegeben werden.

A. Tonboden.

Versuch I.

Es wurden 6 × 3 Töpfe mit 2000 g Boden gefüllt und mit 0,5 % CaO gedüngt. Die mittlere Feuchtigkeit betrug während des Versuchs 10,5 %. Untersucht wurden zunächst die ersten drei Gefäße nach 3 Tagen, die nächsten drei nach 6 Tagen vom Anfang an gerechnet usw. Die berechneten CO_2-Mengen beziehen sich auf 100 g des absolut trockenen Bodens.

Tabelle I.

Feuchtigkeit		Gefundene Gramm CO_2 in 100 g trocknem Boden					
	H_2O %				Mittel %		
Zu Anfang . . .	—	0,098	0,102	0,102	0,101 ± 0,001		
1. nach 3 Tagen	12,0	0,205	0,225	0 226	0,219 ± 0,005	mittlere Gesamtzunahme 0,242 %	± 0,003
2. „ 6 „	12,1	0,207	0,232	0 216	0,222 ± 0,004		
3. „ 15 „	11,4	0,239	0,245	0,208	0,231 ± 0,009		
4. „ 33 „	10,5	0,275	0,275	0,260	0,270 ± 0,004		
5. „ 69 „	8,0	0,353	0,338	0.340	**0,343** ± 0,003	mittlere Gesamtabnahme 0,122 %	± 0,010
6. „ 141 „	11,3	0,244	0,202	0,218	0,221 ± 0,009		

Diese gefundenen CO_2-Mengen entsprechen den folgenden Mengen CaO, vorausgesetzt, daß die Karbonate nur als $CaCO_3$ und nicht z. B. als Bikarbonat vorliegen. In % der höchstmöglichen CO_2-Aufnahme umgerechnet, ergibt sich:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
29,7	30,5	33,3	42,7	**61,3**	30,5 %

Versuch II.

Die drei ersten Gefäße des Versuchs I dienten diesem Versuche. Der Inhalt wurde in kürzeren Zeitintervallen untersucht und dadurch stets von neuem durchgemischt, also „umgebrochen", und zwar zu Anfang nach 6, dann nach 12 Tagen, nur im letzten Falle nach 16 Tagen.

Tabelle II.

Feuchtigkeit		Gefundene Gramm CO_2 in 100 g trocknem Boden					
	H_2O %				Mittel % CO_2		
Zu Anfang . .	—	—	—	—	0,101 ± 0.001		
1. nach 3 Tagen	12,0	0,205	0,225	0,226	0,219 ± 0,005	mittlere Gesamt-	
2. „ 9 „	11,8	0,249	0,239	0,257	0,248 ± 0,004	zunahme	
3. „ 15 „	5,6	0,317	0,267	0,294	0,293 ± 0,010	0.267 % CO_2	± 0,005
4. „ 27 „	11,2	0,347	0,286	0,296	0.310 ± 0,010		
5. „ 39 „	10,6	0,340	0,324	0,326	0,330 ± 0,014		
6. „ 51 „	10,1	0,355	0,337	0,326	0,339 ± 0,006		
7. „ 63 „	10,1	0,374	0,355	0,374	**0,368** ± 0,005	mittlere Gesamt-	
8. „ 79 „	12,0	0,325	0,349	0,335	0,337 ± 0,005	abnahme 0,031 % CO_2	± 0,007

Die entsprechenden Mengen CaO in % der höchstmöglichen CO_2-Aufnahme sind:

1	2	3	4	5	6	7	8
29,7	33,3	49,1	53,4	58,4	61,1	**68,2**	60,3

Versuch III.

Für diesen Versuch wurden die beiden nächsten 3 Gefäße von Versuch I herangezogen. Er unterscheidet sich vom vorigen nur dadurch, daß die Zeitintervalle, nach denen untersucht und jedesmal umgebrochen wurde, vergrößert wurden. Alle anderen Faktoren blieben gleich. Die Feuchtigkeit betrug, wie bei den ersten Versuchen, 10—11 %, die Temperatur 6° C.

Tabelle III.

Feuchtigkeit		Gefundene Gramm CO_2 in 100 g trockenem Boden					
	H_2O %				Mittel %		
Zu Anfang . .	—	—	—	—	0,101 —		
1. nach 6 Tagen	12,1	0,217	0.216	0,232	0,222 ± 0,004	mittlere Gesamt-	
2. „ 27 „	11,5	0,261	0,277	0,328	0,289 ± 0,015	zunahme	
3. „ 45 „	11,0	0,340	0,313	0,341	0,332 ± 0,008	0,231 %	± 0,010
4. „ 65 „	10,5	0,338	0,307	0,350	**0,332** ± 0,010	mittlere Gesamt-	
5. „ 84 „	10,4	0,334	0,287	0,309	0,310 ± 0,010	abnahme 0,022 %	± 0,014

Diesen gefundenen CO_2-Mengen entsprechen:

1.	2.	3.	4.	5.
30,5	47,6	58,5	58,5	53,5% CaO.

Versuch IV.

Es wurde jetzt einer der bisher gleich gehaltenen Faktoren verändert, und zwar die Temperatur. Da ja leicht anzunehmen war, daß die langsame CO_2-Aufnahme ihren Grund darin haben könnte, daß infolge der niederen Temperatur die Bakterientätigkeit eine geringe sei. So wurde die Temperatur bei diesem Versuche auf 15—16° C. erhöht. Um aber ein zu starkes Austrocknen zu verhindern, waren wir genötigt, auch die Feuchtigkeit um einige Prozente zu steigern. Benutzt wurden die drei Gefäße aus Reihe III. des Versuches I. Der Versuch begann nach 56 Tagen vom Beginn des Versuches I.

Tabelle IV.

Feuchtigkeit		Gefundene Gramm CO_2 in 100 g trocknem Boden					
	H_2O %				Mittel %		
Zu Anfang . .	14,0	—	—	—	0,101 ± 0,001	mittlere Gesamtzunahme	
1. nach 56 Tagen	14,0	0,292	0,288	0,290	0.290 ± 0,001		
2. „ 62 „	14.0	0,326	0.313	0,305	0,315 ± 0,005		
3. „ 68 „	14,0	0,383	0,415	0,389	**0,396** ± 0,008	0,295%	± 0,008
4. „ 77 „	14,0	0,327	0,313	0,323	0,321 ± 0,003	mittlere Gesamtabnahme	
5. „ 86 „	14,0	0,345	0,318	0,307	0,323 ± 0,009		
6. „ 98 „	14,0	0,341	0,304	0,303	0,316 ± 0,010	0,080%	± 0,013

Die entsprechenden Mengen CaO sind:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
47,6	54,2	**75,9**	56,0	56,0	54,2

Interessant war bei diesem Versuch zu verfolgen, in welch günstiger Weise die erhöhte Temperatur auf die Krümelstruktur wirkte.

Versuch V.

Dieser Versuch wurde mit einer nur etwas erhöhten Feuchtigkeit von 13% H_2O ausgeführt. Die Temperatur betrug 6° C.

Hierzu wurden die drei Gefäße der 5. Reihe des Versuchs I verwandt.

Tabelle V.

Feuchtigkeit		Gefundene Gramm CO_2 in 100 g trocknem Boden					
	H_2O %				Mittel %		
Zu Anfang . .	—	—	—	—	0,101	—	
1. nach 78 Tagen	13,0	0,350	0,362	0,348	**0,353** ± 0,003	mittlere Gesamtzunahme	
2. „ 90 „	13,0	0,333	0,307	0,370	0,337 ± 0,014	0,252%	± 0,003
3. „ 104 „	13,0	0,339	0,301	0,354	0,331 ± 0,012	mittlere Gesamtabnahme	
4. „ 120 „	13,0	0,248	0,211	0,248	0,236 ± 0,010	0,117%	± 0,010

Die umgesetzte Menge des gegebenen CaO betrug in den einzelnen Fällen:

1.	2.	3.	4.
63,9	60,0	58,5	34,5% CaO.

B. Lehmboden.

Versuch VI.

Analag den drei ersten Versuchen mit dem Tonboden wurden jetzt Versuche mit dem Lehmboden ausgeführt. Die Temperatur betrug wieder 6° C., die Feuchtigkeit 10—11% H_2O. Beim ersten Versuch mit diesem Boden wurden die CO_2-Bestimmungen, ohne daß umgebrochen worden war, ausgeführt.

Tabelle VI.

Feuchtigkeit		Gefundene Gramm CO_2 in 100 g trocknem Boden					
	H_2O %				Mittel %		
Zu Anfang . .	—	—	—	—	0,080 ± 0,0		
1. nach 3 Tagen	10,7	0,227	0,176	0,196	0,200 ± 0,011	mittlere Gesamtzunahme	
2. „ 9 „	10,7	0,199	0,211	0,168	0,193 ± 0,010		
3. „ 21 „	10,7	0,225	0,245	0,228	0,233 ± 0,005	0,187%	± 0,002
4. „ 51 „	10,7	0,230	0,229	0,232	0,230 ± 0,001		
5. „ 81 „	10,7	0,270	0,268	0,263	**0,267** ± 0,002	mittlere Gesamtabnahme	
6. „ 111 „	10,7	0,226	0,222	0,223	0,224 ± 0,002	0,043%	± 0,003

d. h. es sind von dem zugegebenen CaO in das Karbonat umgesetzt:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
30,3	28,7	38,9	38,2	**47,3**	36,6% CaO.

Versuch VII.

Zu diesem Versuche wurden die drei ersten Gefäße des Versuches VI verwandt. Es wurde jedesmal umgebrochen und nach 3, 6, 8, 12 und zuletzt nach 18 Tagen die CO_2 bestimmt. Die Feuchtigkeit betrug im Mittel 12,5%. Temperatur 6°.

Tabelle VII.

Feuchtigkeit		Gefundene Gramm CO_2 in 100 g trocknem Boden					
	H_2O %				Mittel %		
Zu Anfang . .	—	—	—	—	$0{,}080 \pm 0{,}00$		
1. nach 3 Tagen	12,5	0,227	0,176	0,194	$0{,}199 \pm 0{,}010$		
2. „ 9 „	12,5	0,222	0,204	0,214	$0{,}213 \pm 0{,}004$	mittlere Gesamtzunahme	
3. „ 15 „	12,5	0,238	0,218	0,228	$0{,}228 \pm 0{,}004$		
4. „ 23 „	12,5	0,242	0,229	0,234	$0{,}235 \pm 0{,}003$	0,182%	$\pm 0{,}003$
5. „ 35 „	12,5	0,251	0,248	0,281	$0{,}260 \pm 0{,}008$		
6. „ 53 „	12,5	0,253	0,243	0,260	$0{,}252 \pm 0{,}004$		
7. „ 71 „	12,5	0,265	0,265	0,255	$0{,}262 \pm 0{,}003$	mittlere Gesamtabnahme	
8. „ 89 „	12,5	0,254	0,259	0,226	$0{,}246 \pm 0{,}008$	0,016%	$\pm 0{,}009$

Folgende Mengen CaO sind demnach in $CaCO_3$ umgesetzt:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
30,3	33,1	37,7	39,4	45,8	43,8	46,3	42,2% CaO.

Versuch VIII.

Dieser Versuch unterscheidet sich von dem vorigen wiederum nur dadurch, daß nach größeren Zeitintervallen die Gefäße untersucht wurden. Die Feuchtigkeit betrug im Durchschnitt 11,3%. Die Temperatur war dieselbe.

Tabelle VIII.

Feuchtigkeit		Gefundene Gramm CO_2 in 100 g trocknem Boden					
	H_2O %				Mittel %		
Zu Anfang . .	—	—	—	—	0,080	—	
1. nach 9 Tagen	11,3	0,199	0,211	0,168	0,193 ± 0,010	mittlere Gesamtzunahme	
2. „ 33 „	11,3	0,254	0,198	0,237	0,217 ± 0,008		
3. „ 60 „	11,3	0,275	0,230	0,275	0,260 ± 0,012	0,180%	± 0,005
4. „ 87 „	11,3	0,273	0,238	0,256	0,256 ± 0,007		
5. „ 114 „	11,3	0,267	0,249	0,265	**0,260** ± 0,005	mittlere Gesamtabnahme	
6. „ 150 „	11,3	0,219	0,222	0,231	0,224 ± 0,003	0,036%	± 0,006

Demnach beträgt die in Karbonat umgesetzte Menge CaO:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
28,7	34,3	45,3	44,5	45,8	36,6% CaO.

Überblickt man die bisher gefundenen Werte, so kommt man zu dem Ergebnis, daß in beiden Fällen der Böden A und B keine quantitative Umsetzung erfolgt ist. In den Hauptversuchen I und V ist der gegebene Ätzkalk im Tonboden nur zu 30,5%, im Lehmboden zu 36,6% umgesetzt worden. Beim Tonboden kann deutlich ein langsames Ansteigen der CO_2-Menge bis ungefähr nach 70 Tagen beobachtet werden. Dann scheint die Höchstgrenze erreicht zu sein. Nun tritt, was sehr interessant ist, plötzlich eine Abnahme der Kohlensäuremenge ein. Beim Versuch mit dem Tonboden konnte nach Berücksichtigung der wahrscheinlichen Schwankungen der mittleren Zunahmen bezw. Abnahmen an CO_2 in den Versuchen I—II einwandfrei ein solcher Wendepunkt festgestellt werden. Der Versuch IV ist wahrscheinlich zu früh abgebrochen worden, während der Versuch V gerade in dem Augenblick begonnen haben dürfte, als das Maximum der CO_2-Aufnahme erreicht war. Doch konnte auch hier eine ziemlich starke CO_2-Abnahme beobachtet werden.

Wie ist nun aber ein solches Maximum der CO_2-Aufnahme zu erklären? Einmal ist es möglich, daß sich mit der Zeit aus dem $CaCO_3$ das Bikarbonat mit der doppelten CO_2-Menge bildet; dieses Salz ist wasserlöslich und kann daher von Absorptionssubstanzen

des Bodens aufgenommen werden. Die dabei frei werdende Kohlensäure muß anscheinend entweichen. Oder es könnte auch das Karbonat durch absorbierende Substanzen direkt zerlegt werden. Daß eine Zerlegung der Karbonate durch solche Substanzen wie Ton, SiO_2-Gel usw. möglich ist, hat bereits J. DUMONT[1]) zeigen können. Er benutzte Kaliumkarbonat und zersetzte es mit Ton, Kieselsäure, Eisenhydrat und Tonerdehydrat.

Durch 20 g Substanz wurden aus 0,158 g K_2CO_3 folgende Mengen CO_2 freigemacht:

	Ton normal	Ton gebrannt	Kaolin	Kieselerde	Eisenhydrat	Tonerdehydrat
CO_2	15,98	20,99	0.54	3,27	9,80	19,81 mg

Eine Zersetzung des $CaCO_3$ ist auch von D. MEYER[2]) in völlig neutral reagierenden Mineralböden beobachtet worden. Doch ist wohl stets anzunehmen, daß zunächst das $CaCO_3$ löslich gemacht wird, und dies ist es in der Form des $Ca(HCO_3)_2$. Dieses Salz kann, da es ja aus einer starken Base und einer schwachen Säure besteht, genau wie Natrium- bezw. Kalziumazetat in seine Bestandteile zerlegt werden, wobei das Kation absorbiert, das Anion frei gemacht wird.

Beim Versuch mit dem Lehmboden war ebenfalls in zwei Fällen ein Wendepunkt festzustellen. Doch ging die Umwandlung in $CaCO_3$ viel langsamer vor sich. Die Zunahme an Kohlensäure war nicht so bedeutend wie im ersten Versuch A. Daher trat der Umschlagspunkt auch nicht so scharf hervor. Der Ätzkalk wurde bei beiden Böden nur zu einem geringen Teile in das Karbonat überführt, und zwar im Tonboden nur zu einem kleineren Prozentsatz als im Lehmboden. Daß dem so sein konnte, war von vornherein anzunehmen, da ja die Aziditätszahlen und auch die Absorptionszahlen (mit KCl) in irgend einem Zusammenhange mit den Bestandteilen des Bodens, die eine quantitative Umsetzung verhindern, stehen müssen. Wenn die Aziditätszahlen allein für die Umschlagszahlen ausschlaggebend wären, dann müßten diese Zahlen zu dem nicht umgewandelten Anteil des Ätzkalks in irgend eine Beziehung zu bringen sein. Es müßte z. B., wenn die entsprechenden Zahlen eingesetzt würden, die Gleichung gelten: 13,7 : 9.9 wie 69,5 : 63,4, d. h. die Aziditätszahlen zweier Böden

[1]) J. DUMONT, Compt. rend. 1906. **142.** 345.
[2]) D. MEYER, Landw. Jahrb. 1910. Erg. Band III. S. 293–297.

verhalten sich wie die nicht umgewandelten CaO-Mengen. Wie schon zu ersehen ist, stellt diese Gleichung bloß eine Annäherung an den richtigen Wert dar. Anders ausgedrückt: es entspricht beim Tonboden 1 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH 5,1 % der gegebenen CaO-Menge, beim Lehmboden 6,4 % der CaO-Menge.[1])

Wenn auch diese beiden Böden eine quantitative Umsetzung nicht zuließen, so war immerhin noch die Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß der Ätzkalk in Sandböden eine völlig quantitave Umsetzung erfahren werde. Auch ein solcher Versuch wurde angesetzt; benutzt wurde hierzu ein ziemlich weißer Sand aus einer Sandgrube, der nur Spuren von CO_2 enthielt und durch folgende Analysen charakterisiert wird:

Mechanische Analyse:

	unter 0,002	0,002 bis 0,006	0,006 bis 0,02	0,02 bis 0,06	0,06 bis 0,2	0,2 bis 2 mm	Summe
	1,50	1,50	0,45	2,70	58,40	36,20	100,75
	1,40	1,50	0,40	2,60	58,40	36,20	100,50
Mittelwert	1,45	1,50	0,43	2,65	58,40	36,20	100,63

Chemische Analyse (10prozent. HCl-Auszug)

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	CO_2
	0,116	0,50	0,08	0.036	0,055	0,022	0,036	—
	0,107	0,50	0,08	0,040	0,050	0,026	0,032	—
Mittel	0,112	0,50	0,08	0,038	0,053	0,024	0,034	Spuren

Der CaO scheint an SO_3 gebunden zu sein.

Es wurden drei Gefäße mit je 2000 g Sand + 10 g CaO angesetzt. Der Wassergehalt betrug im Mittel 5—6 %. Untersucht wurde zunächst nach 6, dann nach 12 und 27 Tagen, und zum Schluß wurde die CO_2 nach 150 Tagen bestimmt.

Tabelle IX.

Feuchtigkeit		Gefundene Gramm CO_2 in 100 g trocknem Boden					
	H_2O %				Mittel %		
Zu Anfang . .	—	0,000	0,000	0,000	0.0 ± 0,000		
1. nach 6 Tagen	5,5	0,263	0,185	0,252	0,233 ± 0,020	mittlere Gesamtzunahme 0,327 %	± 0,011
2. „ 12 „	5,5	0.263	0,306	0,267	0,279 ± 0,011		
3. „ 27 „	5.5	0,332	0,319	0,262	0,304 ± 0,017		
4. „ 150 „	5,5	0,350	0,330	0,300	0,327 ± 0,011		

[1]) Vgl. Th. Arnd, Ztschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung. Bd. III. S. 254.

Auch hier tritt eine nahezu quantitative Umsetzung nicht ein. Die umgesetzte CaO-Menge des gegebenen Ätzkalkes berechnet an der Hand der gefundenen CO_2-Menge beträgt:

1.	2.	3.	4.
59,3	70,9	77,9	83,2% CaO.

Im Sand verläuft, wie dieser Versuch zeigt, die Umwandlung des Ätzkalkes schneller als im Ton- oder Lehmboden und kommt daher die $CaCO_3$-Bildung bald zum Stillstand.

Fassen wir die gefundenen Ergebnisse zusammen, so zeigt sich: Der Ätzkalk, der in den Boden gelangt, wird auch in sonst neutral reagierenden und sogar in sehr fruchtbaren Böden nur teilweise in das Karbonat überführt. Ja sogar in verhältnismäßig reinem Sande verläuft die Umsetzung, soweit wie verfolgt, nicht völlig quantitativ. Dies letztere Ergebnis stimmt vollkommen mit dem überein, was von HAGER[1]) gefunden worden ist. Nachdem er reinsten Quarzsand durch 24 stündiges Behandeln mit rauchender Salzsäure von den löslichen Kalziumverbindungen befreit und nun die Salzsäure wieder quantitativ entfernt hatte, gab er frisch geglühten CaO zu diesem so behandelten Quarzsande plus einer bestimmten Menge Wasser hinzu und leitete dann CO_2-Gas in dieses Gemisch ein. Nach 13 stündigem Einwirken wurde der Sand untersucht. Es ergab sich, daß 9 mg CaO von 203 mg, die gegeben worden waren, also 4,4%, nicht umgewandelt waren, also in anders gebundener Form vorhanden waren. HAGER nimmt an, daß der benutzte Quarzsand „geringe Mengen nichtindifferenter Kieselsäure" enthielt, und diese den kleinen Rest Kalk gebunden hat.

Wie bereits oben erwähnt, wird die Umsetzung des in den Boden gebrachten Ätzkalkes durch öfteres Umbrechen und durch erhöhte Feuchtigkeit erheblich begünstigt. Daß die Umwandlung des CaO in das Karbonat nur bei Anwesenheit von Feuchtigkeit vor sich gehen kann, zeigt uns ein dementsprechend ausgeführter Versuch. In trocknen U-Röhrchen, wurde eine kleine Menge frisch geglühten CaO getan und beides dann gewogen. Hierauf wurde ein CO_2-Strom, der durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet worden war, hindurchgeleitet und eine längere Zeit auf das CaO einwirken gelassen. Nach dieser Zeit (2 Stunden) wurde

[1]) HAGER und KERN, Jornal f. Landwirtschaft, 1916, S. 314.

ein Luftstrom hindurchgeleitet, um die freie Kohlensäure zu entfernen, und hierauf wieder gewogen. Dieser Versuch wurde öfters und mit größeren oder kleineren Mengen Ätzkalk wiederholt. Stets wurde, wie nicht anders zu erwarten war, gefunden, daß der Ätzkalk durchaus nicht gegen CO_2 reagiert. Wurde nun aber der Ätzkalk angefeuchtet, und die Röhrchen nach der Abkühlung gewogen und wieder ein CO_2-Strom hindurchgeleitet, so konnte stets binnen kürzester Zeit eine bedeutende Gewichtszunahme festgestellt werden, d. h. in diesem Falle bildete sich sofort $CaCO_3$. Hieraus kann man auch folgern, daß der Ätzkalk im Boden zunächst mit Wasser eine Verbindung eingeht, also $Ca(OH)_2$ bildet, d. h. er löscht sich und verbindet sich erst dann mit der einwirkenden Kohlensäure.

In welcher Form liegt nun aber der nicht zu Karbonat umgewandelte Teil des Ätzkalkes im Boden vor? Heiden[1]) nahm an, daß der Ätzkalk als solcher bezw. das Kalziumhydroxyd noch nach Monaten im Boden vorhanden sei. Daß dem nicht so sein kann, hat Hager[2]) durch eine Reihe von durchgeführten Schüttelversuchen bewiesen, denn schon nach kürzester Zeit ist der nicht umgewandelte Teil des CaO absorbiert, und zwar quantitativ, so daß diese Base in der Bodenlösung nicht mehr anzutreffen ist. Auch diese Beobachtung konnte an einem Versuch, der hier folgen soll, bestätigt werden:

Versuch X.

Die Bodenproben 6 des Versuches VI, die bereits mit 0,5 % CaO gedüngt und schon untersucht worden waren, wurden gut durchgemischt, und je 1500 g dieses gekalkten Bodens in neue Gefäße gefüllt und nun erneut mit 0.5 % CaO beschickt. Die Bodenfeuchtigkeit wurde auf 10—11 % gebracht, die Temperatur blieb 6° C. Es war nämlich anzunehmen, daß der ungesättigte, jetzt durch die erste CaO-Gabe in einen vollständig gesättigten Zustand umgewandelte Boden nicht mehr imstande war, den neu zugefügten Ätzkalk zu absorbieren. War dies der Fall, dann mußte jetzt der CaO quantitativ in $CaCO_3$ überführt werden. Inwieweit der Ätzkalk auf die Absorptionssubstanzen bei der

[1]) a. a. O.
[2]) a. a. O., S. 277.

ersten Düngung sättigend eingewirkt hatte, zeigt uns deutlich dieser Versuch. Bezüglich der Bodenproben ist noch folgendes zu bemerken: Die Bodenproben gehörten zu einem der früheren Versuche und waren zu der Zeit, wo sie zu diesem neuen Versuche dienen sollten, vollkommen ausgetrocknet. Deshalb war es immerhin möglich, daß die Kohlensäure der Luft und auch der Bakterien den absorbierten CaO wieder an sich reißen würde. Jedoch die Analyse ergab, daß die CO_2-Menge, somit auch die $CaCO_3$-Menge, vollständig dieselbe geblieben war. Daraus ersieht man, wie fest die CaO-Teilchen gehalten werden. Man darf daher wohl nicht mehr von einer Adsorption des CaO sprechen, sondern man muß eine absorptive Bindung, wenn nicht eine rein chemische Festlegung des CaO annehmen.

Tabelle X.

Feuchtigkeit		Gefundene Gramm CO_2 in 100 g trocknem Boden					
	H_2O %				Mittel %		
1. Zu Anfang .	10.5	0,219	0,222	0,231	0,224 ± 0,003	mittlere Gesamtzunahme 0,353%	± 0,040
2. nach 5 Tagen	10.5	0,372	0,387	0,384	0,381 ± 0,004		
3. „ 10 „	10,5	0,538	0,519	0,509	0,522 ± 0,006		
4 „ 20 „	10,5	0,542	0,531	0,543	0,539 ± 0,003		
5. „ 8 Monat.	10,5	0,585	0,574	0,572	0,577 ± 0,003		

Die umgesetzte CaO-Menge beträgt demnach in Prozenten

1.	2.	3.	4.	5.
0,0	42,5	75,8	80,2	90.0

In einem so vorbereiteten Lehmboden geht die Umwandlung des CaO in das Karbonat zum weitaus größten Teile in verhältnismäßig kurzer Zeit (20 Tagen) vor sich. Der Rest gebraucht sehr viel Zeit, um in das Karbonat überzugehen. Wenn wir uns nochmals an HEIDENS Versuche erinnern, so sieht man an diesem Versuch einwandfrei, daß freies CaO oder $Ca(OH)_2$ im Boden nicht zugegen sein kann. Denn wäre es vorhanden gewesen, so wäre es bestimmt in $CaCO_3$ überführt worden. Noch etwas anderes zeigt uns aber dieser Versuch.

In seinen Bodenkolloiden macht P. EHRENBERG[1]) bei den

[1]) P. EHRENBERG, Bodenkolloide 1918. S. 578.

Versuchen E. Blancks[1]) für die Ursache der nur teilweisen Umsetzung des Ätzkalkes im Boden die hohe CaO-Gabe verantwortlich. Gewiß sind durch diese doppelte Kalkung dem Boden Mengen einverleibt worden, die mit der Praxis durchaus nicht übereinstimmen. Nach den Berechnungstabellen von R. Heinrich entspricht einer 0,5prozent. CaO-Gabe bei unseren Versuchen eine Düngung von 91,25 dz pro Hektar bei einer Krumentiefe von 15 cm, während einer 1prozent. CaO-Gabe, wie im letzten Versuche, die doppelte Menge CaO, also 182,50 dz pro Hektar gleichkommt. Doch übt diese große Menge auf die Umsetzung des CaO keinen Einfluß aus. Auch auf die Bakterientätigkeit wird eine solch hohe CaO-Gabe kaum von Nachteil sein. Da für Lieferung der Bodenkohlensäure zum größten Teil nur die Bakterien in Betracht kommen, so kann man aus der schnellen Umwandlung des CaO folgern, daß ihre Tätigkeit durchaus nicht gestört erscheint. Der quantitativen Umwandlung des CaO in das Karbonat wirken in den meisten Fällen in der Hauptsache nicht die äußeren Faktoren entgegen, als da sind Wasser, (vor allem durchaus nicht hohe Wassergaben), große CaO-Mengen, Durchlüftung, CO_2-Gehalt der Luft oder Bakterientätigkeit, vielmehr sind es durchweg chemische Einflüsse oder reine Absorptionskräfte. Wenn bei diesem Versuche auch 100% des gegebenen CaO nicht vollständig in $CaCO_3$ umgewandelt sind, so ist dies einmal durch die unvermeidlichen Fehler zu erklären, die dadurch entstanden sind, daß der Ätzkalk vor dem Durchmischen mit Boden erst gewogen werden mußte, und, da er sehr hygroskopisch ist, Wasser und auch Kohlensäure absorbiert, er dann nicht mehr als reiner Ätzkalk in den Boden gegeben wurde, sondern als ein Gemisch von $CaO + CaCO_3 + Ca(OH)_2$. Anderseits ist es nicht ausgeschlossen, daß bei der ersten CaO-Düngung nicht alle absorbierenden Verbindungen durch CaO gesättigt worden sind. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß während der ganzen Versuchszeit mehrere Male der für unsere Versuche benutzte Ätzkalk auf CO_2 untersucht wurde. Doch konnten in allen Fällen nur Spuren festgestelt werden.

Wir sehen aus all diesen Versuchen, sei der benutzte Boden Lehmboden oder Tonboden, oder auch Sandboden, daß der Ätz-

[1]) E. Blanck, Landw. Jahrb. 1909. S. 715.

kalk zu einem großen Teile von Substanzen gebunden wird, die eine solche absorbierende Wirkung ausüben. Zu diesen Substanzen zählt man gewöhnlich die zeolithartigen Verbindungen (Permutit), Ton, Kieselsäure, Tonerde-Doppelsilikate, Silikataluminate. Daß Ton die Nährstoffe im Boden absorbieren soll, ist von LEMMERMANN [1]) festgestellt worden. Wurde dem Sandboden Ton zugesetzt, so konnte eine Ertragssteigerung der Ernte beobachtet werden. LEMMERMANN erklärt diese Ertragssteigerung durch die Absorption der ungünstig wirkenden und freigewordenen Basen. Ähnliches fand G. GIVEN [2]) bei seinen Versuchen über den Einfluß der Kalksalze auf das Ausflocken von Tonsuspensionen. Er konnte deutlich eine Absorption des $Ca(OH)_2$ durch die Tonteilchen feststellen. Durch Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit, die bei seinen Versuchen dauernd abnahm, d. h. die Absorption des CaO immer stärker wurde, lieferte er einen exakten Beweis dafür. Ähnliche Absorptionserscheinungen fand VAN ZYL [3]) bei Ausführung seiner Schlämmanalysen. Damit die Tonteile schneller zum Absetzen gebracht wurden, gab er Leitungswasser, stark kalkhaltiges Wasser, als Elektrolyten hinzu. Die Summe der einzelnen Korngrößengruppen betrug bei Leitungswasser über 100%; besonders die Werte der kleinsten Teilchen waren bedeutend höher. Es handelte sich auch in diesen Fällen um Absorption irgend welcher löslichen Salze.

Welches sind nun die Substanzen, die den Hauptanteil an der Absorption der Kalziumsalze haben? Sind es in der Hauptsache die zeolithartigen Verbindungen oder sind es die reinen Gele?

Um eine Klärung dieser Fragen herbeizuführen, wurden folgende Versuche ausgeführt, und zwar zunächst mit künstlichem Permutit (von der „Permutit-Aktiengesellschaft Berlin"). Es wurden 12 Gefäße mit demselben Sand angesetzt, mit dem bereits die oben genannten Versuche ausgeführt worden waren. Gefäß 1 bis 3 wurden nur mit 0,5% CaO gedüngt, dagegen wurde außerdem zu Gefäß 4—6 auf je 1 kg Sand 20 g Permutit als Na-K-Permutit gegeben. Dieser benutzte Na-K-Permutit hatte folgende chemische Zusammensetzung:

[1]) LEMMERMANN, Landw. Jahrb. 50. S. 649.
[2]) G. GIVEN, Diss. Göttingen 1915.
[3]) VAN ZYL, Journal für Landwirtschaft. 1917. S. 260.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
	43,60	23,55	2,00	1,60	6,80	7,25	15,20
	43,60	23,55	2,00	1,60	7,00	7,26	14,99
Mittel	43,60	23,55	2,00	1,60	6,90	7,26	15,09

Die Gefäße 7—9 wurden mit 0,5 % CaO und mit 20 g Ca-Permutit gedüngt. Dieser Ca-Permutit war aus dem Na-K-Permutit durch längeres Behandeln mit Chlorkalzium gewonnen worden, und zwar auf folgende Weise: Der Natriumkaliumpermutit wurde solange mit einer Lösung von $CaCl_2$ behandelt, bis im Filtrat kein Natrium oder Kalium gefunden werden konnte. Schließlich wurden Gefäß 10—12 mit einem Permutit gedüngt, der längere Zeit mit kohlensäurehaltigem Wasser geschüttelt worden war. Dadurch hatte er eine gewisse Azidität erhalten. Sie betrug 2 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH für 2 g Permutit. Auch in diesem Falle wurden auf 1 kg Sand 20 g Permutit gegeben.

1. Reihe: 0,5 % CaO.

Feuchtigkeit: 6 %	Gefundene Gramm CO_2 in 100 g trocknem Boden			Mittel
1. nach 5 Tagen	0,111	0,159	0,113	0,128 ± 0,012
2. „ 10 „	0,255	0,213	0,255	0,241 ± 0,011
3. „ 15 „	0,271	0,279	0,289	0,280 ± 0,004
4. „ 25 „	0,325	0,308	0,309	0,314 ± 0,004

2. Reihe: 0,5 % CaO und 2 % Na-K-Permutit.

1. nach 5 Tagen	0,201	0,134	0,150	0,162 ± 0,016
2. „ 10 „	0,263	0,227	0,241	0,244 ± 0,008
3. „ 15 „	0,272	0,287	0,287	0,282 ± 0,004
4. „ 25 „	0,286	0,305	0,360	0,317 ± 0,017

3. Reihe: 0,5 % CaO und 2 % Ca-Permutit.

1. nach 5 Tagen	0,148	0,193	0,178	0,173 ± 0,010
2. „ 10 „	0,261	0,294	0 278	0,278 ± 0,007
3. „ 15 „	0,288	0,326	0,329	0,314 ± 0,011
4. „ 25 „	0,329	0,364	0,389	0,361 ± 0,013

4. Reihe: 0,5 % CaO und 2 % saurer Permutit.

1. nach 5 Tagen	0,165	0,183	0,100	0,149 ± 0,020
2. „ 10 „	0,269	0,248	0,250	0,356 ± 0,005
3. „ 15 „	0,347	0,335	0,288	0,323 ± 0,014
4. „ 20 „	0,379	0,338	0,367	0,361 ± 0,009

Es ist noch zu erwähnen, daß die Feuchtigkeit dieser drei Reihen dieselbe wie in der ersten Reihe, also 6 % betrug und die Temperatur zwischen 4 und 6° C. schwankte. Die CO_2-Menge des Sandes war verschwindend klein; es konnten nur Spuren festgestellt werden. In folgender Tabelle sind die aus diesen Zahlen berechneten Werte der theoretisch höchstmöglichen CO_2-Aufnahme in Prozenten nebeneinander gestellt:

	1. Reihe + 0,5 % CaO	2. Reihe Na-K-Permutit + 0,5 % CaO	3. Reihe Ca-Permutit + 0,5 % CaO	4. Reihe saurer Permutit + 0,5 % CaO
1. nach 5 Tagen	28,7	41,2	44,0	37,9
2. „ 10 „	61,6	62,1	71,3	65,1
3. „ 15 „	71,3	71,7	79,9	82,2
4. „ 20 „	79,9	80,7	91,8	91.8

Aus all diesen Befunden ist nur zu entnehmen, daß Natrium-Kaliumpermutit, Kalziumpermutit und selbst der saure Permutit in den gegebenen Mengen durchaus nicht die Umsetzung des CaO in das Karbonat verzögern. Ob nun ein Austausch gegen Kalzium zuvor stattfindet, das konnte mit diesen Versuchsmethoden nicht festgestellt werden. Da beim Basenaustausch nur äquivalente Mengen eines Elementes gegen ein anderes, z. B. Ca gegen K, austreten, so wird bei den CO_2-Bestimmungen die gleiche Menge CO_2 gefunden werden, vorausgesetzt, daß nicht etwa entstandene lösliche Verbindungen ausgewaschen worden sind. Da angenommen werden konnte, daß die Menge Permutit vielleicht nicht zur Absorption ausgereicht hätte, so wurde außer obigen Versuchen mit Permutit noch ein anderer angesetzt, der sich von der 4. Reihe nur durch eine höhere Gabe desselben Permutits unterscheidet, und zwar wurden jetzt auf 1 kg Sand 50 g Permutit gegeben.

5. Reihe: Vergleichsversuch: 0,5 % CaO.

	Gefundene Gramm CO_2 in 100 g trocknem Boden				
				Mittel %	wahrscheinliche Schwankung
1. nach 6 Tagen	0,263	0.252	0,185	0,233	± 0,019
2. „ 12 „	0,267	0,306	0,262	0,279	± 0,011
3. „ 27 „	0,332	0,319	0,262	0,304	± 0,017

6. Reihe: 0.5% CaO + saurer Permutit.

	Gefundene Gramm CO_2 in 100 g trocknem Boden				
				Mittel %	wahrscheinliche Schwankung
1. nach 6 Tagen	0,153	0,150	0,155	0,153	± 0,001
2. „ 12 „	0.206	0,189	0,210	0,202	± 0,005
3. „ 27 „	0,237	0,284	0,300	0,274	± 0,015

Die Feuchtigkeit betrug hier ebenfalls 6—7%; die Temperatur 4—6°. Wegen der besseren Übersicht seien auch hier die Mittelwerte der theoretisch höchstmöglichen CO_2-Aufnahme in Prozenten in folgender Tabelle zusammengestellt:

	5. Reihe 0,5% CaO	6. Reihe 5% Permutit + 0,5% CaO
1. nach 6 Tagen	49,3	38,9
2. „ 12 „	70,9	51,4
3. „ 27 „	77,9	69,7

Vergleicht man die Endwerte dieser beiden Versuchsreihen miteinander, so wird man zunächst eine Verzögerung der CaO-Umsetzung in der Reihe mit Permutit erkennen können. Doch berücksichtigt man die wahrscheinlichen Schwankungen von ± 0,020 bei einer Differenz von nur 0,030, so sieht man ohne weiteres, daß diese Werte innerhalb der Fehlergrenze liegen. Wir kommen also auch hier zu dem Schluß, daß die gegebene Permutitmenge auf die Umsetzung des CaO keinen Einfluß besitzt.

Wenn diese Versuche auch genügend dafür sprechen, daß die zeolithartigen Substanzen (Permutit) keine absorbierende Wirkung ausüben, so soll doch noch ein anderer Versuch mit demselben Tonboden, mit dem die Versuche A ausgeführt wurden, besprochen werden. Es ist bekannt, daß die zeolithartigen Substanzen (wie auch Permutit) durch Salzsäure vollständig zerstört werden können. Würde man also einen Boden mit Salzsäure behandeln und auf diese Weise die zeolithartigen Substanzen zerstören, so müßte der Bodenrückstand, nachdem er vollkommen von HCl befreit ist, nunmehr eine quantitative Umsetzung des CaO in $CaCO_3$ zulassen, falls die zeolithartigen Substanzen für CaO die Absorptionssubstanzen des Bodens sind.

Versuch.

Auf 5—6 kg Tonboden wurden längere Zeit 6 l heiße Salzsäure (1 : 1) einwirken gelassen. Hierauf wurden die gelösten Verbindungen entfernt und solange ausgewaschen, bis der Boden gegen Lackmus vollkommen neutral reagierte. Von dem Boden vor und nach der Behandlung mit HCl seien hier die Bauschanalysen wiedergegeben:

(Diese Zahlen sind Mittelwerte aus je zwei Analysen.)

In 100 g absolut trocknem Boden sind enthalten:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverlust
vor Behandlung mit Salzsäure:								
70,68	12,27	7,29	0,13	0,82	0,93	2,22	0,80	5,11
nach Behandlung mit Salzsäure:								
82,78	6,43	3,97	Sp.	0,60	0,58	1,10	0,25	4,20

Je 2 Gefäße mit je 1 kg dieses Bodens wurden mit 0,5 % CaO gedüngt und nach 3 bezw. 5 Wochen auf Kohlensäure untersucht. Die Feuchtigkeit betrug im Mittel 17 %. Sie war deshalb so hoch gegeben, um die Umsetzungsverhältnisse möglichst günstig zu gestalten.

7. Reihe.

	Gefundene Gramm CO_2 in 100 g trocknem Boden		
			Mittel
Zu Anfang	—	—	0,0 %
1. nach 3 Wochen . . .	0,143	0,108	0,126 %
2. „ 5 „ . . .	0,126	0,123	0,125 „

Umgerechnet in Prozenten der theoretisch höchstmöglichen CO_2-Aufnahme . . 1. 32,2 % 2. 31,9 % CaO.

Vergleicht man nun diese Werte mit den Endwerten des Hauptversuches I, so muß man zu dem Schluß kommen, daß eine stärkere Umsetzung des CaO durchaus nicht stattgefunden hat. Damit ist deutlich gezeigt, daß es die zeolithartigen Substanzen nicht sind, die die Absorption des CaO bewirken. Gleichzeitig mit diesem Versuch haben wir eine Eigenschaft der CaO absorbierenden Substanzen gefunden: Sie müssen salzsäureunlöslich sein. Nun wissen wir aber, daß Ton z. B. zu den Stoffen zählt, die von HCl nicht angegriffen werden. Wie schon oben angeführt,[1]) konnte die Absorption des Tones in

[1]) Siehe oben S. 26.

einigen Arbeiten festgestellt werden. Da man nun Ton nach einigen Forschern, so z. B. E. Blanck und G. Wiegner, als gemengtes Gel von $SiO_2 + Al_2O_3 + 2\,H_2O$ aufzufassen hat, so war es sehr wünschenswert nachzuprüfen, inwieweit die einzelnen Bestandteile wie SiO_2-Gel oder Al-Gel oder ein Gemisch beider Gele an der Adsorption im Boden beteiligt sind. Um hierin Klärung zu schaffen, wurden folgende Versuche ausgeführt:

Der erste Versuch (8. Reihe).

Eine frisch bereitete Menge von Kieselsäuregel, die vollkommen säurefrei war, wurde mit Sand gemischt und mit 0,5 % CaO versetzt. Die SiO_2-Gelmenge betrug auf 1 kg Sand 50 g. Es waren 5 g SiO_2 und 45 g H_2O (1 SiO_2 + 9 H_2O).

Im zweiten Versuch (9. Reihe) wurden 8,5 g Al_2O_3 als Gel auf 1 kg Sand verwandt. Die sonstigen Versuchsbedingungen waren die gleichen. Schließlich wurden im 3. Versuch (10. Reihe) SiO_2-Gel und Al_2O_3-Gel im Verhältnis 1 : 2 gegeben, um den Verhältnissen, wie wir sie im Tone haben, zu entsprechen. Die Feuchtigkeit betrug in sämtlichen Versuchen 6—7 %.

8. Reihe: SiO_2-Gel.

Gefundene Gramm CO_2 in 100 g trocknem Boden

				Mittel	wahrscheinliche Schwankung
1. nach 6 Tagen	0,173	0,182	0,134	0,163	± 0,012
2. „ 12 „	0,237	0,265	0,170	0,224	± 0,022
3. „ 27 „	0,262	0,307	0,233	0,267	± 0,016

9. Reihe: Al_2O_3-Gel.

1. nach 6 Tagen	0,187	0,196	0,182	0,188	± 0,003
2. „ 12 „	0,249	0,209	0,233	0,230	± 0,008
3. „ 27 „	0,304	0,319	0,403	0,342	± 0,024
4. „ 57 „	0,301	0,325	0,333	0,320	± 0,007

10. Reihe: SiO_2-Gel + Al_2O_3-Gel.

1. nach 6 Tagen	0,165	0,139	0,173	0,158	± 0,008
2. „ 12 „	0,237	0,198	0,226	0,220	± 0,009
3. „ 27 „	0,278	0,216	0,344	0,279	± 0,026
4. „ 57 „	0,279	0,238	0,274	0,264	± 0,010

In folgender Tabelle seien wieder die Prozentzahlen eingesetzt:

	8. Reihe SiO_2-Gel	9 Reihe Al_2O_3-Gel	10. Reihe SiO_2-Gel Al_2O_3-Gel
1. nach 6 Tagen . . .	41,5	47,8	40,5
2. „ 12 „ . . .	57,0	58,5	60,0
3. „ 27 „ . . .	67,9	87,0	71,0
4. „ 57 „ . . .	—	81,4	67,2

Vergleicht man die Endwerte der Reihen untereinander, so ergibt sich für die 9. und 10. Reihe eine Differenz von 0,056% mit einer wahrscheinlichen Schwankung von $\pm$ 0,012. Damit ist nun deutlich gezeigt, daß das Gemisch von $Al_2O_3 + SiO_2$-Gel auf die Umsetzung verzögernd eingewirkt hat. Al_2O_3-Gel allein hat keine Wirkung ausgeübt. Anders verhält es sich mit dem SiO_2-Gel. Doch lassen die ziemlich großen Schwankungen noch keine bestimmte Schlußfolgerung zu. Aus diesem Grunde wurde ein neuer Versuch mit demselben Sande ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß eine erhöhte Menge SiO_2-Gel, und zwar 20 g reine SiO_2 oder 200 g $SiO_2 + x\,H_2O$ auf 1 kg Sand gegeben wurde. Leider trat bei diesem Versuch ein anderer störender Faktor ein, nämlich die hohe Feuchtigkeit. Diese betrug im Durchschnitt 15—18%. Um die Gele nicht zu zerstören, war es jedoch notwendig, die Feuchtigkeit auf dieser Höhe zu halten. Die Feuchtigkeit des reinen Sandversuchs, der nur zum Vergleich wieder angesetzt war, betrug im Durchschnitt aber nur 6—7%. Da die Feuchtigkeit bei der Kalkumsetzung eine ziemlich große Rolle spielt — erhöhte Feuchtigkeit beschleunigt die Karbonatbildung —, so war zu befürchten, daß der Unterschied zwischen den Ergebnissen beider Versuche ein nicht allzugroßer sein würde.

11. Reihe: 0,5% CaO.

Gefundene Gramm CO_2 in 100 g trocknem Boden

				Mittel	wahrscheinl. Schwankung
1. nach 5 Tagen . .	0,224	0,246	0,196	0,222	$\pm$ 0,011
2. „ 16 „ . .	0,346	0,316	0,268	0,310	$\pm$ 0,017
3. „ 27 „ . .	0,330	0,315	0,325	0,323	$\pm$ 0,003
12. Reihe: SiO_2-Gel + 0,5% CaO.					
1. nach 5 Tagen . .	0,164	0,144	0,207	0,172	$\pm$ 0,014
2. „ 16 „ . .	0,237	0,237	0,251	0,242	$\pm$ 0,004
3. „ 27 „ . .	0,266	0,247	0,280	0,264	$\pm$ 0,007

Die Prozentwerte bringt folgende Übersicht:

	11. Reihe	12. Reihe SiO_2-Gel
1. nach 5 Tagen	56,5	43,8
2. „ 16 „	78,9	61,6
3. „ 27 „	82,4	67,2

Diese Werte zeigen einwandfrei, daß SiO_2-Gel die Karbonatbildung ziemlich stark verzögert; trotzdem bei diesem Versuch die

äußeren Bedingungen einer schnellen Umwandlung gegenüber dem reinen Sandversuch sehr günstig waren, so sind doch 15,2 % CaO weniger als im reinen Sand in das Karbonat überführt worden. Die Kieselsäure bindet den Ätzkalk wohl sicherlich nach folgender Gleichung:

$$Ca(OH)_2 + H_2SiO_3 = CaSiO_3 + 2\,H_2O.$$

Daß SiO_2-Gel stark absorbierend wirkt und sogar Natriumazetat zersetzen kann, wurde in einem kleinen Versuche festgestellt: 10 g SiO_2-Gel wurden mit Natriumazetatlösung geschüttelt Natrium wurde absorbiert, und die freigewordene Essigsäure konnte durch Titrieren mit NaOH neutralisiert werden. Die verbrauchte Menge Natronlauge betrug bei 10 g SiO_2-Gel oder 1 g SiO_2 + 9 g H_2O 2,4 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH.

Auch ein anderer Versuch, dessen Ergebnis inzwischen gleichfalls von anderer Seite [1]) Bestätigung gefunden hat, wurde ausgeführt: In eine kleine Sickerversuchsröhre wurde eine bestimmte Menge (30 g) SiO_2-Gel gegeben, und nachdem längere Zeit ein CO_2-freier Lufttrom hindurchgesogen worden war, wurden 50 ccm einer bestimmten $Ca(OH)_2$-Lösung zugeführt. Nach dem Durchlaufen wurde mit CO_2-freiem Wasser ausgewaschen. Während dieser ganzen Zeit war der Apparat nach außen hin abgeschlossen, um eine Einwirkung der Luftkohlensäure und damit die Bildung von Kalziumkarbonat zu verhindern. Die zugegebenen 50 ccm enthielten 30 mg CaO. Das Filtrat, die durchgesickerte Flüssigkeit, wurde auf CaO geprüft; nicht die geringsten Spuren CaO waren zugegen, das heißt also: SiO_2-Gel hatte sämtliches CaO absorbiert. Der Versuch wurde wiederholt und dabei stets dasselbe gefunden. Wurde nun mit KCl ausgewaschen, so konnte der absorbierte Kalk im Filtrat zum größten Teile wiedergefunden werden.

Somit können wir folgern, daß SiO_2-Gel eine der am stärksten kalkabsorbierenden Substanzen ist, und wahrscheinlich auch in neutralen Böden die am stärksten absorbierende Substanz für Kalk darstellt.

Hat nun SiO_2-Gel auch die Fähigkeit, aus $CaCO_3$ das Kalzium zu absorbieren und damit CO_2 freizumachen? Um auch dieses

[1]) Lemmermann und L. Fresenius, Zeitschr. f. Pflanzenernährung und Düngung. Bd. III, 1924, S. 10.

nachzuprüfen, wurden noch folgende Versuche angesetzt: zwei Destillierkolben, die man gleichzeitig auch zur CO_2-Bestimmung benutzen konnte, wurden mit 4 g gebrannten Ton, beschickt, zwei weitere erhielten 15 g SiO_2-Gel und zu allen 4 Gefäßen wurde eine gleiche Menge Wasser (100 ccm) und 0,5 g $CaCO_3$ gegeben. Nach drei Wochen wurde die Kohlensäure in den 4 Gefäßen bestimmt. Während dieser 3 Wochen konnte bei den Versuchen mit SiO_2-Gel, besonders zu Anfang, das Aufsteigen von Bläschen beobachtet werden, woraus man vielleicht auf Entweichen von CO_2 schließen durfte. In der Tat hat sich diese Vermutung bestätigt, wie uns folgende Tabelle zeigt: Die 13. Reihe gibt uns den CO_2-Gehalt in dem benutzten $CaCO_3$ wieder.

	13. Reihe $CaCO_3$		14. Reihe 4 g gebr. Ton		15. Reihe 15 g SiO_2Gel	
Nach 3 Wochen	224,2 221,2	222,7	224,0 195,5	209,8	204,8 181,7	193,3 mg CO_2

Wie auch diese Zahlen dartun, hat das SiO_2-Gel eine Verminderung der CO_2-Mengen herbeigeführt, d. h. $CaCO_3$ teilweise absorbiert und dadurch CO_2 freigemacht. Wie auch HAGER bei seinen Versuchen gezeigt hat, geht eine solche Zerlegung des $CaCO_3$ sehr langsam vor sich. Da diese Zersetzung eintreten kann, so liefert sie uns doch den Beweis dafür, daß die Absorptionskraft des SiO_2-Gels eine stärkere Wirkung besitzt als die Kohlensäure. Übertragen wir diese Feststellungen auf die Verhältnisse im Ackerboden, so müssen wir zunächst fragen: ist denn freies Kieselsäure-Gel in solchen Mengen vorhanden? Wie die beiden Analysen des Ton- und Lehmbodens gezeigt haben, enthält der Tonboden ohne vorherige Behandlung mit HCl 0,58% laugenlösliche SiO_2, der Lehmboden 0,40% SiO_2. Würde man eine chemische Reaktion nach der oben erwähnten Gleichung annehmen, so würde diese SiO_2-Menge in beiden Fällen genügen, den zugesetzten, nicht in das Karbonat überführten CaO zu binden. Eine solche Reaktion scheint nach den Versuchen von VAN BEMMELEN[1]) nicht ausgeschlossen. VAN BEMMELEN hat auf Hydrosol von SiO_2 zwar nicht Kalziumoxyd einwirken lassen, sondern dies Hydrosol mit einer Barytlösung versetzt. Hierbei bildete sich ein Salz von der Zusammensetzung $BaSiO_3 . 6 H_2O$.

[1]) VAN BEMMELEN, Die Absorption 1910, S. 486.

In einer neueren Arbeit gibt Ramann[1]) über die Adsorption von Quarz an, daß 1 kg Quarz imstande ist, 1,07 g Kalziumhydroxyd zu adsorbieren. Daß CaO von SiO_2-Gel bedeutend stärker absorbiert wird, zeigen Versuche von Lemmermann und van Bemmelen.

Schließlich sei noch folgendes kurz erwähnt: Vergleicht man die Mengen der vor der HCl-Behandlung bestimmten laugenlöslichen SiO_2 beider Böden, so findet man, daß der Boden mit der größten Menge laugenlöslicher Kieselsäure am stärksten absorbiert und die höchste Aziditätszahl aufweist. Das Verhältnis der beiden Kieselsäuremengen im Ton und Lehmboden 0,58 : 0,40 stimmt sogar ziemlich gut mit dem der Aziditätszahlen 13,7 : 9,9 überein.

Faßt man die gesamten Untersuchungsergebnisse zusammen, so ergibt sich:

1. In kalkarmen Böden, auch in neutral reagierenden kalkarmen Böden erfolgt die Umsetzung des CaO in $CaCO_3$, soweit wie verfolgt, nicht quantitativ. Ein großer Teil CaO wird im Boden anderweitig gebunden.

2. Die Versuche von E. Blanck und G. Hager werden im übrigen voll und ganz bestätigt.

3. Nur in $CaCO_3$-reicheren Böden erfolgt vermutlich eine quantitative Umsetzung des CaO in $CaCO_3$.

4. Der Vollzug des quantitativen Verlaufes wird behindert durch die Gegenwart absorbierend wirkender Substanzen im Boden.

5. Als solche haben sich das Kieselsäuregel und auch das Gelgemisch SiO_2-Al_2O_3 nachweisen lassen.

6. SiO_2-Gel hat die Fähigkeit, $CaCO_3$ zu zerlegen.

---

[1]) Ramann, Zeitschr. f. Pflanzenernährung und Düngung. Bd. III, S. 259.

Lebenslauf.

Ich, Fritz Scheffer, bin am 20. März 1899 als Sohn des Landwirtes Bernhard Scheffer in Haldorf, Kreis Fritzlar, Provinz Hessen-Nassau, geboren und gehöre der evangelisch-reformierten Kirche an.

Mit vollendetem 6. Lebensjahre trat ich zunächst in die Volksschule in Haldorf ein, aus der ich nach vierjährigem Besuche wieder ausschied, um in die Oberrealschule II in Kassel überzutreten, an der ich auch im Mai 1917 die Notreifeprüfung ablegte.

Einen Monat später, Juni 1917, stand ich im Heeresdienst und machte den Feldzug als Fernsprecher mit. Mit Kriegsende 1918 stellte ich mich dem „Grenzschutz Ostpreußen" zur Verfügung, dem ich vier Monate angehörte.

Dann wandte ich mich dem Studium der Mathematik, Chemie und Physik zu und bezog zu diesem Zwecke im Sommer-Semester 1919 die Universität Marburg und hörte im Sommer-Semester 1921 Vorlesungen an der Universität in Breslau.

Meinem Wunsche, mich dem Studium der Agrikulturchemie zu widmen, nachgebend, siedelte ich im Winter-Semester 1921/22 nach Göttingen über und ließ mich hier in der Mathem.-naturwissenschaftlichen Fakultät der Georg-August-Universität immatrikulieren. Ostern 1922 bestand ich hierselbst das landwirtschaftliche Vorexamen.

Im Anschluß daran arbeitete ich im Agrikulturchemischen und bodenkundlichen Institut der Georg-August-Universität und bin seit dem 1. Juni 1923 als Volontärassistent daselbst tätig.

Ich besuchte die Vorlesungen bezw. Praktika folgender Herren Professoren:

In Marburg: von Auvers, Hensel, Neumann, Richarz, Schäfer, Schulze, Strecker, Take, Wiarda;

in Breslau: Lummer, Kneser, Schur, Wilkens;

in Göttingen: Berthold, Blanck, Lehmann, Oldenberg, Peter, Pohl, Schermer, Schmidt, Seedorf, Stille, Tornau, Voss.